

## APLIKASI METODE *MOLTEN SALT* UNTUK SINTESIS BAHAN PIEZOELEKTRIK $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,75}\text{K}_{0,25})_{0,5}\text{TiO}_3$

Syahnandi Ahda<sup>1</sup>, Mardiyanto<sup>1</sup> dan Alimin Mahyudin<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Pusat Teknologi Bahan Industri (PTBIN) - BATAN  
Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang Selatan  
<sup>2</sup>Jurusan Fisika, FMIPA - UNAND  
Kampus UNAND Limau Manis, Padang 25163

Diterima: 17 Januari 2013

Diperbaiki: 26 April 2013

Disetujui: 13 Juni 2013

### ABSTRAK

**APLIKASI METODE *MOLTEN SALT* UNTUK SINTESIS BAHAN PIEZOELEKTRIK  $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,75}\text{K}_{0,25})_{0,5}\text{TiO}_3$ .** Telah dikembangkan sintesis bahan piezoelektrik ramah lingkungan (bebas Pb) dengan menggunakan metode *molten salt* untuk bahan piezoelektrik- $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,75}\text{K}_{0,25})_{0,5}\text{TiO}_3$  (BNKT). Sintesis BNKT dilakukan dalam lingkungan lelehan garam NaCl dan KCl pada suhu *sintering* 950 °C. Bahan-bahan dasar  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  memiliki suhu leleh dibawah suhu lelehan garam, sedangkan  $\text{TiO}_2$  berada diatas suhu *sintering*. BNKT diperoleh dalam dua tahap yakni terlebih dahulu mensintesis  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (BIT) kemudian dilanjutkan dengan sintesis BNKT. Pada proses sintesis dengan metode *molten salt* ini terjadi reaksi difusi bahan-bahan dasar (lelehan) ke partikel bahan dasar  $\text{TiO}_2$  membentuk produk baru BIT maupun BNKT. Pada penelitian ini juga dilakukan sintesis BNKT dari BIT menggunakan metode *solid state reaction* sebagai pembandingan. Dari hasil karakterisasi fasa dan strukturmikro bahan BNKT masing-masing dengan metode difraksi sinar-X dan *Scanning Electron Microscope (SEM)*, diperoleh bahwa dengan metode *molten salt* transformasi bahan dasar menjadi produk baru BNKT lebih baik dibandingkan dengan metode *solid state reaction*.

**Kata kunci:** Piezoelektrik,  $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,75}\text{K}_{0,25})_{0,5}\text{TiO}_3$  (BNKT), *Molten salt*, NaCl-KCl

### ABSTRACT

**APPLICATION OF MOLTEN SALT METHOD ON SYNTHESIS OF PIEZOELECTRIC MATERIALS  $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,75}\text{K}_{0,25})_{0,5}\text{TiO}_3$  (BNKT).** Synthesis of environmentally friendly (or Pb-free) piezoelectric materials of  $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,75}\text{K}_{0,25})_{0,5}\text{TiO}_3$  (BNKT) using molten salt method has been developed. BNKT synthesis has been carried out in an environment of molten NaCl and KCl at sintering temperature of 950 °C. The melting temperature of the base materials  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  is below the molten salt temperature, while the  $\text{TiO}_2$  is above of 950 °C. BNKT was synthesis in two steps, which firstly synthesizes of  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (BIT) and followed by synthesis of BNKT. In this molten salt process the melt materials i.e  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  were diffused onto the  $\text{TiO}_2$  base material, thus forming a new product of BIT or BNKT. As a comparison, the second step of BNKT synthesis from BIT (molten salt) was also been carried out using solid state reaction method. Characterization and analysis of the phase and microstructure of these two resulting synthesis materials were carried out using X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM) respectively. The data showed that two step molten salt process give more single BNKT phase than combination of molten salt-solid state reaction process. The crystalline and particle size were also smaller for molten salt process. It can be concluded that with this molten salt method the transformation of base materials into new products to get BNKT is much better than the solid state reaction method.

**Keywords:** Piezoelectric,  $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,75}\text{K}_{0,25})_{0,5}\text{TiO}_3$  (BNKT), Molten salt, NaCl-KCl

### PENDAHULUAN

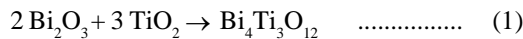
Sintesis serbuk keramik feroelektrik, termasuk bahan piezoelektrik telah banyak dilakukan oleh para peneliti saat ini dengan metode konvensional *solid-state*. Namun metode ini membutuhkan suhu *sintering* yang

tinggi dan juga disertai dengan penggerusan berulang [1]. Begitu juga untuk menghilangkan cacat dari produk, sintesis dengan teknik kimia basah telah dikembangkan oleh para peneliti, seperti metode hidrotermal [2,3] dan



dan kemudian dilakukan proses *molten salt* (*sintering*) yang diharapkan akan menghasilkan produk C (baru). Setelah didinginkan, produk C dicuci agar dapat memisahkan produk C dengan garam.

Pada penelitian ini proses sintesa BNKT dilakukan dalam dua tahap yakni diawali dengan sintesis  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BIT) dengan cara mereaksikan  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dan  $\text{TiO}_2$  sesuai Persamaan reaksi (1):



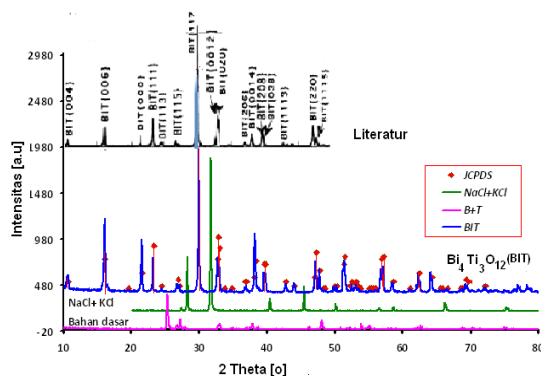
Sintesis  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BIT) dilakukan dengan perbandingan mol secara stoikiometri dari bahan dasar  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dan  $\text{TiO}_2$  dan digerus selama 4 jam. Kemudian ditambahkan bahan garam NaCl dan KCl dengan perbandingan mol masing-masing adalah 1:1 dan digerus kembali. Hasil penggerusan ini dipanaskan selama 1 jam dengan suhu 300 °C, agar menghilangkan kotoran organik selama persiapan. Proses *molten salt* diaplikasikan pada pemanasan selama 4 jam pada suhu *sintering* 950 °C.

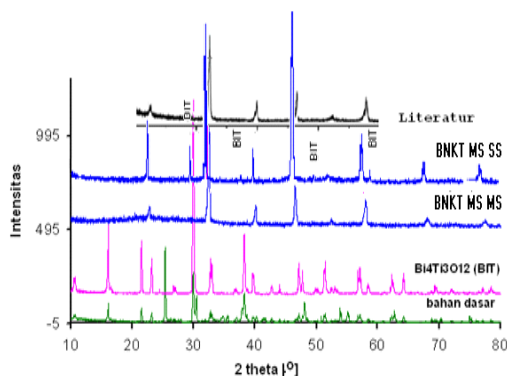
Pada tahap dua, produk BIT dicampurkan dengan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  dan  $\text{TiO}_2$ , digerus kembali selama 4 jam. Sampel dibagi dua yakni sampel satu dilakukan proses *molten salt* kembali dengan penambahan garam NaCl dan KCl (dilabel dengan BNKT MS MS), sedangkan sampel dua dilakukan dengan metode *solid state reaction* (dilabel dengan BNKT MS SS) sebagai sintesis pembanding. Teknik *solid state reaction* dilakukan dengan memberikan tekanan 4000 psi dan *disinter* selama 4 jam dengan suhu 1000 °C. Produk hasil sintesis dari kedua metode ini dievaluasi struktur kristal dan struktur mikronya masing-masing dari hasil analisis pada data pola difraksi sinar-X dan hasil pengamatan pada foto *Scanning Electron Microscope* (SEM).

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Analisis Struktur $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Identifikasi fasa hasil sintesis  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BIT) dari analisis pola difraksi sinar-X ditampilkan pada





**Gambar 3.** Pola difraksi sinar-X bahan dasar, BIT, produk sintesis BNKT MS MS dengan metode *molten salt*, BNKT MS SS dengan metode *solid state reaction* dan literatur [16]

Pola difraksi sinar-X produk sintesis BNKT MS MS, gabungan bahan dasar dan juga garam  $\text{NaCl} + \text{KCl}$  ditunjukkan pada Gambar 3. Pembahasan pola difraksi produk BNKT ini (identik dengan BIT) yakni tidak ada kehadiran puncak-puncak asing, bahan dasar dan garam, sehingga memperkuat analisis telah terjadi suatu produk baru atau fasa baru. Pada gambar tersebut diketahui bahwa pada suhu *sintering*  $950^\circ\text{C}$  telah terjadi transformasi fasa dari BIT dan bahan dasar ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  dan  $\text{TiO}_2$ ) menjadi fasa BNKT. Puncak-puncak utama dari pola difraksi BNKT MS MS identik dengan literatur [16] dengan rentang sudut difraksi ( $2\theta$ ) sebesar  $20^\circ$  sampai dengan  $60^\circ$ . Hal ini menunjukkan bahwa proses sintesis bahan piezoelektrik BNKT telah berhasil dilakukan dengan metode *molten salt*.

Puncak-puncak utama dari produk sintesis BNKT antara lain berada pada  $2\theta$   $22,84^\circ$ ,  $32,15^\circ$ ,  $40,18^\circ$ ,  $47,6^\circ$  dan  $58,4^\circ$ . Dengan terbentuknya BNKT tersebut telah terjadi proses difusi antar lelehan beberapa bahan dasar pada  $\text{TiO}_2$  dan BIT.

Proses sintesis dengan teknik *molten salt* untuk BIT dan dilanjutkan dengan pengembangan menggunakan teknik *solid state reaction* untuk BNKT, dilakukan agar dapat melihat optimalisasi dari kedua teknik tersebut. Pola difraksi dari pengembangan proses sintesis diatas, diperlihatkan pada Gambar 3 dengan label BNKT MS SS.

Kompaksi bahan-bahan BIT,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  dan  $\text{TiO}_2$  sebesar 5000 psi untuk *solid state reaction* memberikan butir-butir bahan berada pada jarak yang lebih dekat dibandingkan dengan metode *molten salt* sehingga memberi peluang untuk berdifusi lebih cepat. Pada suhu *sintering*  $1000^\circ\text{C}$  selama 4 jam telah terjadi fasa baru BNKT (dilabelkan BNKT-MS SS), namun muncul juga puncak-puncak asing pada sudut difraksi ( $2\theta$ )  $29,76^\circ$ ,  $38,22^\circ$ ,  $50,52^\circ$  dan  $59,24^\circ$ . Identifikasi puncak-puncak tersebut ternyata sangat cocok dengan puncak-puncak utama dari bahan BIT. Data ini menunjukkan proses difusi dan reaksi kimia yang terjadi berjalan kurang baik, sehingga bahan-bahan

**Tabel 2.** FWHM dari pola difraksi untuk BNKT MS MS dan BNKT MS SS

Puncak ( $2\theta$ )	FWHM [ $^\circ$ ]	
	BNKT MS MS	BNKT MS SS
22,8	0,324	0,216
32,5	0,287	0,181
40,6	0,336	0,252
46,6	0,282	0,245
52,3	0,464	0,324
58,0	0,683	0,377

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  dan  $\text{K}_2\text{CO}_3$  tidak beraksi sepenuhnya dengan BIT. Dengan kata lain sebagian bahan BIT tidak bereaksi dengan bahan dasar lain.

Juga telah terjadi pergeseran puncak-puncak utama antara metode *molten salt* dengan *solid state reaction* sekitar  $0,10^\circ$  hingga  $0,12^\circ$  ke arah kiri dalam pola yang sama. Ini mengindikasikan bahwa jarak antar bidang ( $d$ ) yang sama untuk *solid state reaction* lebih besar dibandingkan dengan *molten salt*, sebagaimana ditentukan oleh hukum Bragg, sesuai Persamaan (3):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \dots\dots\dots (3)$$

Dimana:

- $n$  = Orde
- $\lambda$  = Panjang gelombang
- $d$  = Jarak antar bidang
- $2\theta$  = Sudut difraksi sinar-X

Hal ini berarti bahwa parameter kisi untuk *solid state reaction* lebih besar. Nilai-nilai *Full Width at Half Maximum (FWHM)* untuk berbagai puncak dari kedua teknik tersebut ditampilkan pada Tabel 2.

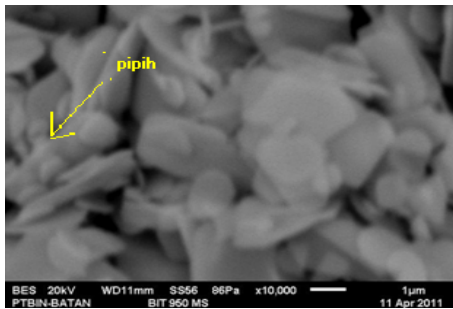
Sebagaimana diketahui bahwa semakin besar FWHM (semakin lebar) mengindikasikan bahwa ukuran kristalin semakin kecil [17]. Hal ini menunjukkan bahwa BNKT MS MS memiliki ukuran kristalin lebih kecil dibandingkan BNKT MS SS.

Dari hasil analisis sintesis BNKT yang telah dilakukan dengan dua proses di atas dapat diketahui bahwa pada proses sintesis BNKT MS MS, tidak ditemukan fasa lain sehingga proses ini lebih baik dibandingkan dengan BNKT MS SS. Hal ini karena pada proses sintesis BNKT dengan metode *molten salt* yang menggunakan  $\text{NaCl}$  dan  $\text{KCl}$  ini terjadi pada suhu *sintering* yang lebih rendah, tanpa perlu adanya pemberian tekanan (kompaksi) pada bahan dan pola difraksi yang terbentuk bebas dari puncak asing.

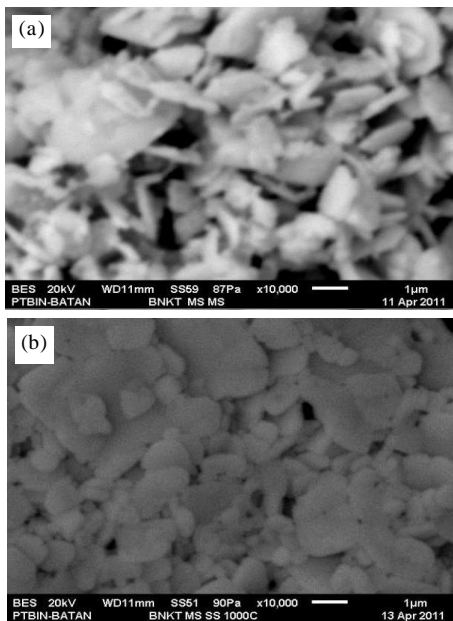
## Analisis Bentuk Morfologi

Telah dilakukan karakterisasi dengan *Scanning Electron Microscope (SEM)* terhadap produk sintesis BIT, BNKT MS MS dan BNKT MS SS yang ditampilkan pada Gambar 4 dan Gambar 5. Keseluruhan sampel secara umum menunjukkan butiran berbentuk





Gambar 4. Bentuk morfologi hasil pengamatan dengan SEM dari produk sintesis BIT



Gambar 5. Bentuk morfologi hasil pengamatan SEM dari produk sintesis (a). BNKT MS MS dan (b). BNKT MS SS

pipih-pipih. Bentuk morfologi dari BIT dengan perbesaran 10000 x menunjukkan butiran-butiran besar yang pipih dan sedikit juga membentuk jarum. Kepipihan ini juga diinterpretasikan dapat dimungkinkan lapisan-lapisan Bismuth (BIT) yang berlapis (*layer*) dan dapat tumbuh ke arah sumbu c pada sistem kristal *perovskite* BIT, sebagaimana yang dikembangkan oleh peneliti lain [18]. Gambar 5 menunjukkan juga butiran berbentuk pipih untuk BIT yang lebih besar dari pada butiran BNKT MS MS dan BNKT MS SS.

Bentuk pipih dari BIT ini menginisiasi reaksi untuk mendapatkan produk BNKT. Khusus untuk BNKT MS-MS bentuk butiran disamping pipih juga terlihat jarum seperti ditunjukkan pada Gambar 5. Sedangkan BNKT MS SS lebih dominan berbentuk pipih. Kedua produk ini menunjukkan besaran butiran lebih besar pada BNKT MS SS dari pada BNKT MS MS.

Besaran butiran partikel merupakan gabungan dari besaran kristalin. Sebagaimana dijelaskan pada bagian sebelumnya untuk ukuran kristalin, juga ukuran partikel BNKT MS SS lebih besar dari BNKT MS MS.

## KESIMPULAN

Penggunaan metode *molten salt* lelehan garam NaCl dan KCl pada proses sintesis untuk mendapatkan produk bahan piezoelektrik  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.75}\text{K}_{0.25})_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNKT) telah berhasil dilakukan dalam dua tahap yakni sintesis  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BIT) dan dilanjutkan dengan sintesis  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.75}\text{K}_{0.25})_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNKT). Hasil reaksi dari proses sintesis ini mengindikasikan bahan-bahan berdifusi secara keseluruhan dengan hasil reaksi yang sempurna dari produk BIT maupun BNKT. Tidak ditemukan puncak-puncak asing maupun puncak bahan dasar pada pola difraksi sinar-X. Pada bahan BNKT hasil proses *molten salt* dan *solid state reaction*, proses sintesis berjalan tidak sempurna dan masih ditemukan fasa BIT pada hasil sintesis. Ukuran butiran kristal (kristalin) pada BNKT MS MS lebih kecil dari pada BNKT MS SS, dengan bentuk morfologi BIT, BNKT MS MS dan BNKT MS SS dominan pipih dan jarum. Dapat disimpulkan bahwa metode *molten salt* dengan dua tahap untuk mendapatkan BNKT (BNKT MS MS) lebih baik dibanding sintesis gabungan metode *molten salt* (BIT) dan dilanjutkan dengan *solid state reaction* untuk mendapatkan BNKT (BNKT-MS SS).

## DAFTAR ACUAN

- [1]. T. LU, J. DAI, J. TIAN, W. SONG, X. LIU, L. LAI, H. CHU, X. HUANG and X. LIU, *Journal of Alloys and Compounds*, **490** (2010) 232-235
- [2]. J-H CHO, Y-J MA, Y-H LEE, M-P CHUN and B-I KIM, *Journal of Ceramic Processing Research*, **7**(2) (2006) 91-94
- [3]. Y. WANG, G. XU, L. YANG, Z. REN, X. WEI, W. WENG, P. DU, G. SHEN and G. HAN, *Ceramics International*, **35** (2009) 1657-1659
- [4]. Q. XU, S. CHEN, W. CHEN, D. HUANG, J. ZHOU, H. SUN and Y. LI, *Journal of Materials Science*, **41** (2006) 6146-6149
- [5]. E. MERCADELLI, C. GALASSI, A.L. COSTA, S. ALBONETTI and A. SANSON, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **46** (2008) 39-45
- [6]. F. BORTOLANI & R.A. DOREY, *Journal of the European Ceramic Society*, **30** (10) (2010) 2073-2079
- [7]. L. LI, J. DENG, J. CHEN, R. YU, L. QIAO and X. XING, *Journal of Alloys and Compounds*, **471** (1-2) (2009) 428-431
- [8]. H. AMORÍN, J. RICOTE, J. HOLC, M. KOSEC, M. ALGUER, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28** (2008) 2755
- [9]. TERESA ZAREMBA, *Synthesis of Ferroelectric  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  by MSS (Molten Salt Synthesis) Method*, in *Ferroelectrics -Material Aspects*. Ed. M. LALLART. RIJEKA, InTech (2011) 31-48
- [10]. P. SETASUWON, N. VANEESORN, S. KIJAMNAJSUK, A. THANABOONSOMBUTA, *J. Science and Technology of Advanced Materials*, **6** (2005) 278-281

- [11]. EVI YULIANTI, DONA TRIWAHYUNI, SYAHFANDIAHDA dan DESWITA, *Jurnal Sains Materi Indonesia*, **14**(1) (2013) 13-17
- [12]. TOSHIHIKO TANI, *Journal of the Korean Physical Society*, **32** (1998) S1217-S1220
- [13]. VAN-QUYETNGUYEN, HYOUNG-SUHAN, HAN-BOK LEE, JONG IL YOON, KYOUNG KWAN AHN and JAE-SHIN LEE, *Journal of Ceramic Processing Research*, **13**(2) (2012) s282~s285
- [14]. SHAOWEI ZHANG, BENG MENG PHD, *J. Mater Soc.*, **1**(2) (2007) 49-53
- [15]. CHANG WON AHN, EUH DUCK JEONG, YOUNG HYEOK KIM, JAE SHIN LEE and HAI JOON LEE, *J. Electroceram*, **23** (2009) 402-405
- [16]. A. HUSSAIN, C.W. AHN, H.J. LEE, I.W. KIM, J.S. LEE, S.J. JEONG and S.K. ROUT, *Current Applied Physics*, **10** (1) (2010) 305-310.
- [17]. B.D. CULLITY, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison Wesley Publishing Company Inc., (1977)
- [18]. SUPHAKAN KIJAMNAJSUK, PAISAN SETASUWAN, PATTANARAKKWAMSUK, *The Effect on Size and Shape of BNT and ST seeds*, Presented at The 4<sup>th</sup> Thailand Materials Science and Technology Conference (2006)